

DERWENT-ACC-NO: 1998-318246

DERWENT-WEEK: 199828

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Non-aqueous electrolyte for secondary battery -
containing cyclic carbonate, linear carbonate, cyclic
ether and hydrogen fluoride as free acid component

PATENT-ASSIGNEE: FUJI FILM CELLTECH KK[FUJF] , FUJI PHOTO FILM CO LTD[FUJF]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0272575 (October 15, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 10116631 A	May 6, 1998	N/A	013	H01M 010/40

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 10116631A	N/A	1996JP-0272575	October 15, 1996

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10116631A

BASIC-ABSTRACT:

A non-aqueous electrolyte includes a cyclic carbonate, linear carbonate, and 0.1 - 7 vol % of cyclic ether, and has 0.5 - 50 ppm of water content, and 2 - 100 ppm of free acid component as HF.

ADVANTAGE - High capacity and high charging and discharging cycle characteristics

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: NON AQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY CONTAIN CYCLIC
CARBONATE LINEAR CARBONATE CYCLIC ETHER HYDROGEN FLUORIDE FREE
ACID
COMPONENT

DERWENT-CLASS: E19 L03 X16

CPI-CODES: E07-A04; E10-A11B2; L03-E01C;

EPI-CODES: X16-A02; X16-B01F; X16-J02; X16-J08;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

K0 L4 L472 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
M272 M282 M320 M416 M620 M782 M903 M904 Q454 Q615
R023

Markush Compounds

199828-C7401-M

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

F012 F014 F015 F021 F140 J5 J521 L9 L922 M210
M211 M240 M280 M281 M282 M320 M413 M510 M521 M530
M540 M782 M903 M904 Q454 Q615 R023

Markush Compounds

199828-C7402-M

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

F000 F140 F163 M280 M320 M413 M510 M521 M530 M540
M782 M903 M904 Q454 Q615 R023

Ring Index

00262 00263

Markush Compounds

199828-C7403-M

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-098231

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-249841

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-116631

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-272575

(22) 出願日 平成8年(1996)10月15日

(71) 出願人 596148593

富士フイルムセルテック株式会社
宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 田中 光利

宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地
富士フイルムセルテック株式会社内

(72) 発明者 近藤 浩一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 敬四郎 (外2名)

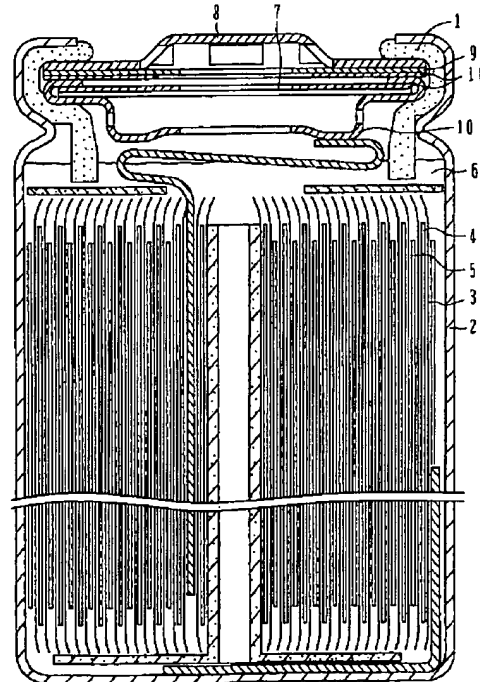
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量で良好な充放電サイクル特性を有する非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極(5)及び負極(4)、リチウム塩を含む非水電解質(6)、セパレーター(3)から成る非水電解質二次電池に於いて、該非水電解質が環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルと0.1体積%以上7体積%以下の環状エーテルを含み、含水率が1ppm以上50ppm以下かつ遊離酸分がHFとして2ppm以上100ppm以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。



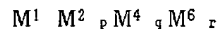
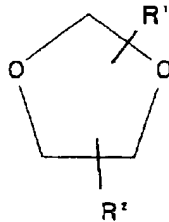
【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水電解質二次電池に於いて、該非水電解質が環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルと0.1体積%以上7体積%以下の環状エーテルを含み、含水率が0.5 ppm以上50ppm以下かつ遊離酸分がHFとして2ppm以上100ppm以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 該非水電解質の含有するリチウム塩がLiPF₆及びLiBF₄を含むことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 該環状エーテルが、下記一般式(1)で表されることを特徴とする請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池。

【化1】



(式中、M¹、M²は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sbから選ばれる少なくとも一種、M⁴はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種、M⁶はO、S、Teから選ばれる少なくとも一種、p、qは各々0.001~10、rは1.00~50の数字を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充放電サイクル特性に優れた高容量非水電解質二次電池に関し、特に充放電サイクル性に優れた電解液と、放電容量の大きな負極材料を用いた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池の充放電サイクル安定性に非水電解液の組成が大きく影響することが知られており、例えば、特開平8-64240号公報では、特定量範囲の環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとエーテルからなる混合溶媒にリチウム塩としてトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを用いたものが提案されている。

【0003】また、特開平8-130036号公報では、負極に高放電容量の金属の複合酸化物を用い、非水電解質にエチレンカーボネートと鎖状炭酸エステル等の混合溶媒を用いることが提案されている。

【0004】これらの提案は有程度改良効果は示すものの、サイクル安定性を確保するために、電極材料が※50

*式中R¹、R²はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数8以下のアルキル基を表す。

【請求項4】 該環状エーテルのR¹、R²が水素原子又は炭素数4以下のアルキル基であることを特徴とする請求項3に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 該電解液中の環状炭酸エステルの含有量が5体積%以上30体積%以下、鎖状炭酸エステルの含有量が60体積%以上90体積%以下であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 該電解液中の環状炭酸エステルの含有量が15体積%以上26体積%以下、鎖状炭酸エステルの含有量が71体積%以上85体積%以下、環状エーテルの含有量が0.3体積%以上5体積%以下であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 該負極材料の少なくとも一種が、一般式(2)で示されることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

一般式(2)

※本来有している放電容量を目減りさせる状況を大きくは改良していない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高放電容量と充放電サイクル安定性の両立をはかり、高容量かつサイクル安定性の優れた非水二次電池を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、非水電解液の特定の溶媒組成、特に環状エーテル類の存在と含水率及び遊離酸分の制御が上記課題の解決に著しい効果のあることを発見し本発明に至った。

【0007】本発明の課題は、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解質、セパレーターから成る非水電解質二次電池に於いて、該非水電解質が環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルと0.1体積%以上7体積%以下の環状エーテルを含み、含水率が0.5 ppm以上50ppm以下かつ遊離酸分がHFとして2ppm以上100ppm以下であることを特徴とする非水電解質二次電池により解決された。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明においては、以下の形態を用いることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0009】(1)リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極及び負極、リチウム塩を含む非水電解

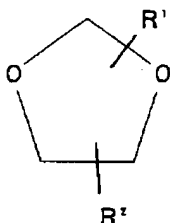
質、セパレーターから成る非水電解質二次電池に於いて、該非水電解質が環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルと0.1体積%以上7体積%以下の環状エーテルを含み、含水率が0.5 ppm以上50ppm以下かつ遊離酸分がHFとして2ppm以上100ppm以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【0010】(2) 該非水電解質の含有するリチウム塩がLiPF₆及びLiBF₄を含むことを特徴とする項1に記載の非水電解質二次電池。

【0011】(3) 該環状エーテルが、下記一般式(1)で表されることを特徴とする項1又は2に記載の非水電解質二次電池。

【0012】

【化2】



M¹ M² p M⁴ q M⁶ r

(式中、M¹、M²は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sbから選ばれる少なくとも一種、M⁴はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種、M⁶はO、S、Teから選ばれる少なくとも一種、p、qは各々0、001~10、rは1、00~50の数字を表す。)

【0018】以下、本発明の一実施形態による非水二次電池の構成について、詳細に説明する。

【0019】本発明の非水二次電池に用いる非水電解液は、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルと0.1体積%以上7体積%以下の環状エーテルを含み、含水率が0.5 ppm以上50ppm以下かつ遊離酸分がHFとして2ppm以上100ppm以下であることを特徴としている。電解液溶媒の環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル及び環状エーテルは、それぞれを単独に用いる場合も、組み合わせて用いる場合も従来より知られている。また、一般に電解液中の含水量や遊離酸性分を減らすことが二次電池の充放電安定性を改良することも知られている。しかしながら、0.1体積%以上7体積%以下の環状エーテルを含み、含水率が0.5 ppm以上50ppm以下かつ遊離酸分がHFとして2ppm以上100ppm以下に制御することが著しいサイクル安定化効果を有し、特に後に述べる負極材料を用いたときには高容量とサイクル安定性の両立がはかれることは新しい発見である。

【0020】本発明で用いることのできる環状炭酸エステルとしては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンテンカーボネート、

* 式中R¹、R²はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数8以下のアルキル基を表す。

【0013】(4) 該環状エーテルのR¹、R²が水素原子又は炭素数4以下のアルキル基であることを特徴とする項3に記載の非水電解質二次電池。

【0014】(5) 該電解液中の環状炭酸エステルの含有量が5体積%以上30体積%以下、鎖状炭酸エステルの含有量が60体積%以上90体積%以下であることを特徴とする項1~4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【0015】(6) 該電解液中の環状炭酸エステルの含有量が15体積%以上26体積%以下、鎖状炭酸エステルの含有量が71体積%以上85体積%以下、環状エーテルの含有量が0.3体積%以上5体積%以下であることを特徴とする項1~4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【0016】(7) 該負極材料の少なくとも一種が、一般式(2)で示されることを特徴とする項1~6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【0017】

一般式(2)

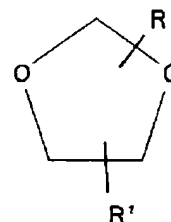
※2,3-ペンテンカーボネートを挙げることができる。これらの中でエチレンカーボネートが特に好ましい。

【0021】鎖状炭酸エステルとしては、炭素数が3~8である鎖状の炭酸エステルを用いることができる。これらの中で、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネートが好ましい。特に好ましいのは、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートである。ジメチルカーボネートとジエチルカーボネートは併用してもよい。

【0022】本発明において用いることのできる環状エーテルとしては、例えばテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、トリオキサン及びこれらの誘導体を挙げることができる。より好ましくは、1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン及びこれらの誘導体、最も好ましくは、次の一般式(1)で表される1,3-ジオキサラン及びその誘導体である。

【0023】

【化3】



※50 【0024】式中R¹、R²はそれぞれ同一であっても異

なってもよく、水素原子または炭素数8以下のアルキル基を表す。より好ましくは水素原子又は炭素数4以下のアルキル基、特に好ましくは水素原子、メチル基またはエチル基である。例えば、1,3-ジオキソラン、2-メチル-1,3-ジオキソラン、2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、2-エチル-1,3-ジオキソラン、4-エチル-1,3-ジオキソラン、2-メチル-4-エチル-1,3-ジオキソラン、等を挙げることができる。

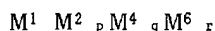
【0025】本発明の非水電解質での各溶媒の混合比率は、環状炭酸エステルが5〜30体積%、鎖状炭酸エステルが60〜90体積%、環状エーテルが0.1〜7体積%である場合が好ましい。より好ましくは環状炭酸エステルが10〜28体積%、鎖状炭酸エステルが67〜88体積%、環状エーテルが0.2〜6体積%の混合比率である。特に好ましくは環状炭酸エステルが15〜26体積%、鎖状炭酸エステルが71〜85体積%、環状エーテルが0.3〜5体積%の場合である。

【0026】本発明の非水電解質には、他にγ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリウム、リン酸トリエステル、トリメトキシエタン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン等の非プロトン性の有機溶媒を加えることができる。

【0027】本発明の非水電解質に使用できる支持塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどのLi塩を挙げることが出来、これらの一種または二種以上を混合して使用することができる。なかでも LiBF_4 または LiPF_6 の使用が好ましい。更には LiBF_4 と LiPF_6 を組み合わせて用いるのが好ましい。

【0028】支持塩の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2〜3モルが好ましい。これらの電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、電極材料の量や電池のサイズにより適宜きめることができる。

【0029】本発明の電解質が含有する水分量はできるだけ少ないのが望ましい。含水量が50ppm以下が好ましく、40ppm以下がより好ましく、30ppm以下が特に*



式中、 M^1 、 M^2 は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sbから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはSi、Ge、Sn、P、B、Alであり、特に好ましくはSi、Sn、P、B、Alである。 M^4 はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、S ※50

*好ましい。水分量の下限は低い方が望ましいが0.5 ppm以下に制御するのは困難である。含水量を少なくするには、電解質を作製するときに用いる有機溶媒や支持電解質を予め十分に脱水しておくとともに、作製時の雰囲気は低湿度の状態に保つことが必要である。電解質作製時の雰囲気は、露点をマイナス40℃以下、より好ましくはマイナス50℃以下に設定するのがよい。作製した電解質は同じ低湿度の雰囲気下で保存するのが好ましい。水分量は通常のカールフィッシャー水分測定装置で測定することができる。

【0030】本発明の遊離酸分は100ppm以下が好ましく、80ppm以下がより好ましく、60ppm以下が特に好ましい。下限は低い方が好ましいが、2ppm以下にするのはコスト的に困難である。本発明においては遊離酸分はHFである。HFは支持電解質の原料として未反応分が持ち込まれる場合と、支持電解質が水分の存在下で分解して生成される場合とがある。従って、支持塩の精製と水分の除去が遊離酸分を減少させるのに効果的である。遊離酸分は、ブロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定NaOH水溶液を用いて中和滴定して測定する方法等により決めることができる。

【0031】以下、本発明の非水電解質二次電池を作るための他の材料と製造方法について詳述する。本発明の非水電解質二次電池に用いられる正・負極は、正極合剤あるいは負極合剤を集電体上に塗設して作ることが出来る。正極あるいは負極合剤には、それぞれ正極活性物質あるいは負極材料のほか、それぞれに導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。

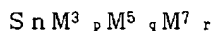
【0032】本発明で用いられる負極材料は、電池組み込み時に主として非晶質であることが好ましい。ここで言う主として非晶質とはCuK α 線を用いたX線回折法で2 θ 値で20°から40°に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくはCuK α 線を用いたX線回折で2 θ 値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2 θ 値で20°以上40°以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは結晶性の回折線を有さないことである。

【0033】本発明で用いられる負極材料は下記一般式(2)で表されることが好ましい。

一般式(2)

※r、Baから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはK、Cs、Mg、Caで、特に好ましくはCs、Mgである。 M^6 はO、S、Teから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはO、Sであり、特に好ましくはOである。p、qは各々0.001〜10であり、好まし

くは0.01~5であり、特に好ましくは0.01~2である。rは1.00~50であり、好ましくは1.00~26であり、特に好ましくは1.02~6である。M¹、M²の価数は特に限定されることなく、単独価数であっても、各価数の混合物であっても良い。またM¹、M²、M⁴の比はM²およびM⁴がM¹に対して0.001~10モル当量の範囲において連続的に変化*



式中、M³はSi、Ge、Pb、P、B、Alから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはSi、Ge、P、B、Alであり、特に好ましくはSi、P、B、Alである。M⁵はLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはCs、Mgで、特に好ましくはMgである。M⁷はO、Sから選ばれる少なくとも一種であり、好ましくはOである。p、qは各々0.001~10であり、好ましくは0.01~5であり、さらに好ましくは0.01~1.5であり、特に好ましくは0.7~1.5である。rは1.00~50であり、好ましくは1.00~26であり、特に好ましくは1.02~6である。

【0036】本発明の負極材料の例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}O_{3.65}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Na_{0.2}O_{3.7}、SnAl_{0.4}B_{0.3}P_{0.5}Rb_{0.2}O_{3.4}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.4}O_{3.65}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Ge_{0.05}O_{3.85}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}Ge_{0.02}O_{3.83}、SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}O_{3.2}、SnAl_{0.3}B_{0.5}P_{0.2}O_{2.7}、SnAl_{0.3}B_{0.5}P_{0.2}O_{2.7}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.3}Ba_{0.08}Mg_{0.08}O_{3.28}、SnAl_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.28}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}O_{3.6}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}O_{3.7}、

【0037】SnAl_{0.5}B_{0.4}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}、SnB_{0.5}P_{0.5}Li_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.05}、SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.05}、SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}、SnB_{0.5}P_{0.5}K_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.03}、SnAl_{0.4}B_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.65}、SnB_{0.5}P_{0.5}Cs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.03}、SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.1}O_{3.05}、SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.2}O₃、SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.06}O_{3.07}、SnB_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}F_{0.14}O_{3.03}、SnPBa_{0.08}O_{3.58}、SnPK_{0.1}O_{3.55}、SnPK_{0.05}Mg_{0.05}O_{3.58}、SnPCs_{0.1}O_{3.55}、

【0038】SnPBa_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}、SnPK_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}、SnPK_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.53}、SnPCs_{0.1}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{3.55}、SnPCs_{0.05}Mg_{0.05}F_{0.1}O_{3.53}、Sn_{1.1}Al_{0.4}※50

*させることができ、それに応じM⁶の量(一般式(2)において、rの値)も連続的に変化する。

【0034】上記に挙げた化合物の中でも、本発明においてはM¹がSnである場合が好ましく、一般式(3)で表される。

【0035】

一般式(3)

※B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.54}、Sn_{1.1}Al_{0.4}10 B_{0.2}P_{0.6}Li_{0.1}K_{0.1}Ba_{0.1}F_{0.1}O_{3.65}、Sn_{1.1}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.08}O_{3.34}、Sn_{1.1}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.23}、Sn_{1.1}Al_{0.4}PK_{0.05}O_{4.23}、Sn_{1.4}Al_{0.5}B_{0.3}P_{0.4}Cs_{0.2}O_{3.5}、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}O_{3.68}、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Ba_{0.08}F_{0.08}O_{3.64}、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.2}P_{0.6}Mg_{0.04}Ba_{0.04}O_{3.68}、Sn_{1.2}Al_{0.4}B_{0.3}P_{0.5}Ba_{0.08}O_{3.58}、

【0039】Sn_{1.3}Al_{0.3}B_{0.3}P_{0.4}Na_{0.2}O_{3.3}、Sn_{1.3}Al_{0.2}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.2}O_{3.4}、Sn_{1.3}Al_{0.4}B_{0.4}P_{0.4}Ba_{0.2}O_{3.6}、Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.2}O_{4.6}、Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.1}PK_{0.2}O_{4.45}、Sn_{1.4}Al_{0.2}Ba_{0.2}PK_{0.2}O_{4.6}、Sn_{1.4}Al_{0.4}Ba_{0.2}PK_{0.2}Ba_{0.1}F_{0.2}O_{4.9}、Sn_{1.4}Al_{0.4}PK_{0.3}O_{4.65}、Sn_{1.5}Al_{0.2}PK_{0.2}O_{4.4}、Sn_{1.5}Al_{0.4}PK_{0.1}O_{4.65}、Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.05}O_{4.63}、Sn_{1.5}Al_{0.4}PCs_{0.05}Mg_{0.1}F_{0.2}O_{4.63}、SnSi_{0.5}Al_{0.1}B_{0.2}P_{0.1}Ca_{0.4}O_{3.1}、SnSi_{0.4}Al_{0.2}B_{0.4}O_{2.7}、SnSi_{0.5}Al_{0.2}B_{0.1}P_{0.1}Mg_{0.1}O_{2.8}、

【0040】SnSi_{0.6}Al_{0.2}B_{0.2}O_{2.8}、SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.2}O_{3.55}、SnSi_{0.5}Al_{0.3}B_{0.4}P_{0.5}O_{4.30}、SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.3}O_{3.25}、SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ba_{0.2}O_{2.95}、SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.1}P_{0.1}Ca_{0.2}O_{2.95}、SnSi_{0.6}Al_{0.4}B_{0.2}Mg_{0.1}O_{3.2}、SnSi_{0.6}Al_{0.1}B_{0.3}P_{0.1}O_{3.05}、SnSi_{0.6}Al_{0.2}Mg_{0.2}O_{2.7}、SnSi_{0.6}Al_{0.2}Ca_{0.2}O_{2.7}、SnSi_{0.6}Al_{0.2}P_{0.2}O₃、SnSi_{0.8}Al_{0.2}O_{2.9}、SnSi_{0.8}Al_{0.3}B_{0.2}P_{0.2}O_{3.85}、SnSi_{0.8}B_{0.2}O_{2.9}、

【0041】SnSi_{0.8}Ba_{0.2}O_{2.8}、SnSi_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}、SnSi_{0.8}Ca_{0.2}O_{2.8}、SnSi_{0.8}P_{0.2}O_{3.1}、Sn_{0.9}Mn_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}、Sn_{0.9}Fe_{0.3}B_{0.4}P_{0.4}Ca_{0.1}Rb_{0.1}O_{2.95}、Sn_{0.8}Pb_{0.2}Ca_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}、Sn_{0.3}Ge_{0.7}Ba_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}、Sn_{0.9}Mn_{0.1}Mg_{0.1}P_{0.9}O_{3.35}、Sn

0.2 Mn_{0.8} Mg_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}, Sn_{0.7} Pb_{0.3} Ca_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}, Sn_{0.2} Ge_{0.8} Ba_{0.1} P_{0.9} O_{3.35}

【0042】負極材料は、例えば焼成されて得られる。上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0043】本発明の負極材料への軽金属挿入量は、その軽金属の析出電位に近似するまででよいが、例えば、負極材料当たり50~700モル%が好ましいが、特に、100~600モル%が好ましい。その放出量は挿入量に対して多いほど好ましい。軽金属の挿入方法は、電気化学的、化学的、熱的方法が好ましい。電気化学的方法は、正極活物質に含まれる軽金属を電気化学的に挿入する方法や軽金属あるいはその合金から直接電気化学的に挿入する方法が好ましい。化学的方法は、軽金属との混合、接触あるいは、有機金属、例えば、ブチルリチウム等と反応させる方法がある。電気化学的方法、化学的方法が好ましい。該軽金属はリチウムあるいはリチウムイオンが特に好ましい。

【0044】本発明においては、以上示したような一般式(2)、(3)で示される化合物を主として負極材料として用いることにより、より充放電サイクル特性の優れた、かつ高い放電電圧、高容量で安全性が高く、電流特性が優れた非水電解質二次電池を得ることができる。本発明において、特に優れた効果を得ることができるのはSnを含有し且つSnの価数が2価で存在する化合物を負極材料として用いることである。Snの価数は化学滴定操作によって求めることができる。例えばPhysics and Chemistry of Glasses Vol.8 No.4 (1967)の165頁に記載の方法で分析することができる。また、Snの固体核磁気共鳴(NMR)測定によるナイトシフトから決定することも可能である。例えば、幅広測定において金属Sn(0価のSn)はSn(CH₃)₄に対して7000ppm付近と極端に低磁場にピークが出現するのに対し、SnO(=2価)では100ppm付近、SnO₂(=4価)では-600ppm付近に出現する。このように同じ配位子を有する場合ナイトシフトが中心金属であるSnの価数に大きく依存するので、119 Sn-NMR測定で求められたピーク位置で価数の決定が可能となる。

【0045】本発明の負極材料に各種化合物を含ませることができる。例えば、遷移金属(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、ランタノイド系金属、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg)や周期表17族元素(F、Cl)を含ませることができる。また電子伝導性をあげる各種化合物(例えば、Sb、In、Nbの化合物)のドーパントを含んでもよい。添加する化合物の量は0~2

0モル%が好ましい。

【0046】本発明における一般式(2)、(3)で示される酸化物を主体とする複合酸化物の合成法は焼成法、溶液法いずれの方法も採用することができる。

【0047】例えば焼成法について詳細に説明するとM¹化合物、M²化合物とM⁴化合物(M¹、M²は相異なりSi、Ge、Sn、Pb、P、B、Al、Sb、M⁴はMg、Ca、Sr、Ba)を混合し、焼成せしめればよい。Sn化合物としてはたとえばSnO、SnO₂、Sn₂O₃、Sn₃O₄、Sn₇O₁₃・H₂O、Sn₈O₁₆、水酸化第一錫、オキシ水酸化第二錫、亜錫酸、碲酸第一錫、磷酸第一錫、オルト錫酸、メタ錫酸、パラ錫酸、弗化第一錫、弗化第二錫、塩化第一錫、塩化第二錫、ピロリン酸第一錫、リン化錫、硫化第一錫、硫化第二錫、等を挙げることができる。

【0048】Si化合物としてはたとえばSiO₂、SiO、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン等の有機珪素化合物、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物、トリクロロハイドロシラン等のハイドロシラン化合物を挙げることができる。

【0049】Ge化合物としてはたとえばGeO₂、GeO、ゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド等のアルコキシゲルマニウム化合物等を挙げることができる。

【0050】Pb化合物としてはたとえばPbO₂、PbO、Pb₂O₃、Pb₃O₄、硝酸鉛、炭酸鉛、蟻酸鉛、酢酸鉛、四酢酸鉛、酒石酸鉛、鉛ジエトキシド、鉛ジイソプロポキシド等を挙げることができる。

【0051】P化合物としてはたとえば五酸化リン、オキシ塩化リン、五塩化リン、三塩化リン、三臭化リン、トリメチルリン酸、トリエチルリン酸、トリプロピルリン酸、ピロリン酸第一錫、リン酸ホウ素等を挙げることができる。

【0052】B化合物としてはたとえば三二酸化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、炭化ホウ素、ほう酸、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリプロピル、ほう酸トリブチル、リン化ホウ素、リン酸ホウ素等を挙げることができる。

【0053】Al化合物としてはたとえば酸化アルミニウム(α-アルミナ、β-アルミナ)、ケイ酸アルミニウム、アルミニウムトリイソプロポキシド、亜テールル酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ホウ化アルミニウム、リン化アルミニウム、リン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ほう酸アルミニウム、硫化アルミニウム、硫酸アルミニウム、ホウ化アルミニウム等を挙げることができる。

【0054】Sb化合物としてはたとえば三酸化二アンチモン、トリフェニルアンチモン等を挙げることができる。

【0055】Mg, Ca, Sr, Ba化合物としては、
 各々の酸化塩、水酸化塩、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、
 硝酸塩、アルミニウム化合物等を挙げることができる。

【0056】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度
 毎分4℃以上2000℃以下であることが好ましく、
 さらに好ましくは6℃以上2000℃以下である。特に
 好ましくは10℃以上2000℃以下であり、かつ焼成
 温度としては250℃以上1500℃以下であることが
 好ましく、さらに好ましくは350℃以上1500℃以下
 であり、特に好ましくは500℃以上1500℃以下
 であり、かつ焼成時間としては0.01時間以上100
 時間以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.
 5時間以上70時間以下であり、特に好ましくは1時間
 以上20時間以下であり、かつ降温速度としては毎分2
 ℃以上10⁷℃以下であることが好ましく、さらに好ま
 しくは4℃以上10⁷℃以下であり、特に好ましくは6
 ℃以上10⁷℃以下であり、特に好ましくは10℃以上
 10⁷℃以下である。

【0057】本発明における昇温速度とは「焼成温度
 (℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80
 %」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明
 における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」
 から「焼成温度(℃表示)の50%」に達するまでの温
 度降下の平均速度である。

【0058】降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成
 炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよ
 い。またセラミックスプロセッシング(技報堂出版 1
 987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマス
 プレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超
 急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンド
 ブック(丸善 1991)172頁記載の単ローラー
 法、双ローラ法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融
 する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物
 を連続的に取り出してもよい。焼成中に溶融する材料の
 場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0059】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が
 5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性
 ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、ア
 ルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられ
 る。

【0060】本発明で用いられる一般式(2)、(3)
 で示される化合物の平均粒子サイズは0.1~60μm
 が好ましく、1.0~30μm が特に好ましく、2.0
 ~20μm がさらに好ましい。所定の粒子サイズにする
 には、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例え
 ば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、
 衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェット
 ミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメ
 タノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応

じて行うことが出来る。所望の粒径とするためには分級
 を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はな
 く、篩、風力分級機、水ひなどを必要に応じて用いるこ
 とができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができ
 る。

【0061】本発明で用いられるより好ましいリチウム
 含有遷移金属酸化物正極材料としては、リチウム化合物
 /遷移金属化合物(ここで遷移金属とは、Ti、V、C
 r、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少
 なくとも1種)の合計のモル比が0.3~2.2になる
 ように混合して合成することが好ましい。本発明で用い
 られるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極
 材料としては、リチウム化合物/遷移金属化合物(こ
 こで遷移金属とは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niか
 ら選ばれる少なくとも1種)の合計のモル比が0.3~
 2.2になるように混合して合成することが好ましい。

【0062】本発明で用いられるとくに好ましいリチウ
 ム含有遷移金属酸化物正極材料とは、Li_xQO_y(こ
 こでQは主として、その少なくとも一種がCo、Mn、
 Ni、V、Feを含む遷移金属、x=0.2~1.2、
 y=1.4~3)であることが好ましい。Qとしては遷
 移金属以外にAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、S
 b、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量
 は遷移金属に対して0~30モル%が好ましい。

【0063】本発明で用いられるさらに好ましいリチウ
 ム含有金属酸化物正極材料としては、Li_xCoO₂、
 Li_xNiO₂、Li_xMnO₂、Li_xCo_aNi
 1-aO₂、Li_xCo_bV_{1-b}O₂、Li_xCo_bFe
 1-bO₂、Li_xMn₂O₄、Li_xMn_cCo_{2-c}O
 4、Li_xMn_cNi_{2-c}O₄、Li_xMn_cV_{2-c}O
 4、Li_xMn_cFe_{2-c}O₄(ここでx=0.02~
 1.2、a=0.1~0.9、b=0.8~0.98、
 c=1.6~1.96、z=2.01~2.3)があげ
 られる。

【0064】本発明で用いられる最も好ましいリチウ
 ム含有遷移金属酸化物正極材料としては、Li_xCoO
 2、Li_xNiO₂、Li_xMnO₂、Li_xCo_aN
 i_{1-a}O₂、Li_xMn₂O₄、Li_xCo_bV_{1-b}O
 2 (ここでx=0.02~1.2、a=0.1~0.
 9、b=0.9~0.98、z=2.01~2.3)が
 あげられる。ここで、上記のx値は、充放電開始前の値
 であり、充放電により増減する。

【0065】本発明で使用出来る導電性の炭素化合物と
 しては、構成された電池において、化学変化を起こさな
 い電子伝導性材料であれば何でもよい。具体例として
 は、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石
 油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソ
 フェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工
 黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファー
 ネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラッ

ク、ランブブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフューズピッチ、ポリアセン等をあげることが出来る。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましい。

【0066】炭素系以外の導電剤として、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウiskカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を単独またはこれらの混合物を必要に応じて含ませることが出来る。

【0067】導電剤の合剤層への添加量は、負極材料または正極材料に対し6〜50重量%であることが好ましく、特に6〜30重量%であることが好ましい。カーボンや黒鉛では、6〜20重量%であることが特に好ましい。

【0068】本発明で用いる電極合剤を保持するための結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーの一種またはこれらの混合物を用いることが出来る。好ましい結着剤としては、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセタート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキッド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。

【0069】これらの結着剤は単独または混合して用いることが出来る。その結着剤の添加量は、少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱くまたサイクル性が悪く、多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少し、さらに導電性が低下し、容量は減少する。結着剤の添加量は、特に限定されないが、1〜30重量%が好ましく、特に2〜10重量%が好ましい。

【0070】本発明の負極合剤または正極合剤ペーストの調整は、水系で行うことが好ましい。

【0071】合剤ペーストの調整は、まず活物質および導電剤を混合し、結着剤(樹脂粉体のサスペンションまたはエマルジョン(ラテックス)状のもの)および水を加えて混練混合し、引続いて、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことが出来る。

【0072】調整された正極活物質や負極活物質の合剤ペーストは、集電体の上に塗布(コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布は種々の方法で行うことが出来るが、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることが出来る。ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1〜100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ペーストの液物性、乾燥性に合わせ、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることが出来る。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、塗布層の厚みは、乾燥後圧縮された状態で、1〜2000μmが特に好ましい。

【0073】ペレットやシートの水分除去のための乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができ、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせる用いることが出来る。温度は80〜350℃の範囲が好ましく、特に100〜250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることが充放電サイクル性の点で好ましい。

【0074】シート状の電極合剤の圧縮は、一般に採用されているプレス方法を用いることが出来るが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、10kg/cm²〜3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1〜50m/分が好ましい。プレス温度は、室温〜200℃が好ましい。

【0075】本発明で利用できる正極及び負極の支持体即ち集電体は、材質として、正極にはアルミニウム、ス

ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極には銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、形態としては、箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。

【0076】本発明で利用できるセパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロン混合体、ポリエチレンとテフロンの混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01~1 μ m、厚みが5~50 μ mの微孔性フィルムが好ましい。

【0077】図1は、シリンダー型電池の一例を示す断面図である。電池の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれにも適用できる。電池は、ベレット、シート状あるいはセパレーター3と共に巻回した電極シート4、5を電池缶2に挿入し、缶と電極を電気的に接続し、電解液6を注入し封口して形成する。リング11を備えた内部フタ体10がポリプロピレン製ガasket1を介して電池缶2の上部口に嵌合し、正極端子を兼ねる正極キャップ8を上部に露出させる。この時、安全弁7（防爆弁体）を封口板として用いることができる。更に電池の安全性を保证するためにPTC素子9を用いるのが好ましい。

【0078】本発明で利用できる有底電池外装缶は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板（SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等）、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板（同上）、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。

【0079】該シート状の合剤電極は、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続し、電解質を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC（正温度係数）素子等が用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガasket亀裂方法

あるいは封口板亀裂方法を利用することが出来る。また、充電機に過充電や過放電対策を組み込んだ回路を具備させても良い。

【0080】電解質は、全量を1回で注入してもよいが、2段階以上に分けて行うことが好ましい。2段階以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成（例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入）でも良い。また、電解質の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧（好ましくは500~1 torr、より好ましくは400~10 torr）したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。

【0081】缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることが出来る。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等の金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることが出来る。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることが出来る。

【0082】本発明で利用できるガasketは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0083】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。

【0084】本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び／または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路（各電池及び／または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有する回路）を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路（DC-DCコンバータ等）を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数

等の表示機能を設けても良い。

【0085】本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0086】

【実施例】以下に具体例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0087】〔正極合剤ペーストの作成〕正極活物質の LiCoO_2 を次のようにして作った。炭酸リチウムと四酸化三コバルトとを3:2のモル比で混合したものをアルミナをつばにいれ、空气中、毎分2℃で750℃に昇温し4時間仮焼した後、さらに毎分2℃の速度で900℃に昇温しその温度で8時間焼成し、その後粉碎して LiCoO_2 の粒子粉末を作成した。作成した LiCoO_2 粒子は、中心粒子サイズが5 μm 、洗浄品50gを100mlの水に分散した時の分散液の電導度は0.6mS/m、pHは10.1、窒素吸着法による比表面積は0.42m²/gであった。この LiCoO_2 粒子200gとアセチレンブラック10gとを、ホモジナイザーで混合し、続いて結着剤として2-エチルヘキシルアクリレートとアクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（固形分濃度50重量%）8gと、濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液を60gを加え混練混合し、さらに水50gを加え、ホモジナイザーで攪拌混合し、正極合剤ペーストを作成した。

【0088】〔負極合剤ペーストの作成〕 $\text{SnGe}_{0.1}\text{B}_{0.5}\text{Po}_{0.58}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.35}$ （一酸化錫6.7g、ピロリン酸錫10.3g、三酸化二硼素1.7g、炭酸カリウム0.7g、酸化マグネシウム0.4g、二酸化ゲルマニウム1.0gを乾式混合し、アルミナ製るつばに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1100℃まで昇温し、1100℃で12時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し焼成炉より取り出したものを集め、ジェットミルで粉碎したもの（平均粒径4.5 μm 、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折法において2 θ 値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2 θ 値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。）200gと、導電剤（人造黒鉛）30gとをホモジナイザーで混合し、さらに結着剤として濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶*

*液50g、ポリフッ化ビニリデン10gとを加え混合したものとさらに水を30g加え混練混合し、負極合剤ペーストF-1を作成した。ポリフッ化ビニリデンは約0.1 μm の微粒子を用いた。

【0089】負極合剤ペーストF-2は、市販の石油コークス（日本ベトロレーム社製、PC-R）を230g用い、濃度2重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液50g、ポリフッ化ビニリデン10gとを加え混合したものと水を30g加えさらに混練混合して作った。

【0090】〔正極および負極電極シートの作成〕上記で作成した正極合剤ペーストをブレードコーターで厚さ30 μm のアルミニウム箔集電体の両面に、塗布量400g/m²、圧縮後のシートの厚みが280 μm になるように塗布し、乾燥した後、ローラープレス機で圧縮成型し所定の大きさに裁断し、带状の正極シートを作成した。さらにドライボックス（露点：-50℃以下の乾燥空気）中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水乾燥し、正極シートを作成した。

【0091】同様に、負極合剤ペーストF-1とF-2を20 μm の銅箔集電体に塗布し、上記正極シート作成と同様の方法で、圧縮後のシートの厚みが90 μm である負極シートA、Bをそれぞれ作成した。

【0092】〔電解質調整〕アルゴン雰囲気下、200ccの細口のポリプロピレン容器に80mlの炭酸ジエチル（DEC）を入れ、これに液温が30℃を越えないように注意しながら、20mlの炭酸エチレン（EC）を少量ずつ溶解した。次にこの混合溶媒に、支持塩として0.469gの LiBF_4 、14.43gの LiPF_6 を液温が30℃を越えないように注意しながら、上記の順番で、上記混合溶媒に少量ずつ溶解した。得られた電解質は比重1.135で無色透明の液体であった。水分は18ppm（京都電子製 商品名MKC-210型カールフィシャー水分測定装置で測定）、遊離酸分は20ppm（ブロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定NaOH水溶液を用いて中和滴定して測定）であった。この電解質を比較用のC-1とする。

【0093】更にDECとECの後にエーテル類を下表1に従って混合する以外は電解質C-1と同様にして本実施例による電解質Aを作った。尚、電解質の調整は、十分に脱水した薬品及び容器を用い、ドライブース（露点マイナス60℃の乾燥空気）内で行った。下表1において支持塩は電解質C-1と同じものは併用と記載、組成の異なるものは表の下に記載した。

【0094】

【表1】

電解質の組成							
電解質 の番号	DEC量 ml	EC量 ml	添加溶媒種	添加量 ml	支持塩	水分量 ppm	遊離酸分 ppm
C-1	80	20	なし	0	併用	8	20
C-2	80	20	1,3-ジオキソラン	0.01	併用	8	20

19						20	
A-1	80	20	同上	0.1	併用	8	20
A-2	79.8	19.9	同上	0.3	併用	8	20
A-3	79.6	19.9	同上	0.5	併用	8	20
A-4	78	19.5	同上	2.5	併用	8	20
A-5	77.6	19.4	同上	3.0	併用	8	20
A-6	76	19	同上	5.0	併用	8	20
A-7	74.5	18.5	同上	7.0	併用	8	20
A-8	95	5	同上	0.1	併用	8	20
A-9	70	30	同上	0.1	併用	8	20
A-10	78	19.5	テトラヒドロフラン	2.5	併用	8	20
A-11	79.6	19.9	テトラヒドロピラン	0.5	併用	8	20
A-12	78	19.5	1,3-ジオキサン	2.5	併用	8	20
A-13	78	19.5	1,4-ジオキサン	2.5	併用	8	20
A-14	78	19.5	1,3-ジオキサラン	2.5	単独*1	8	20
C-3	78	19.5	同上	2.5	併用	60	120
C-4	72	18	同上	10	併用	8	20
C-5	80	20	なし	0	単独*1	8	20
C-6	80	20	1,3-ジオキサラン	0.01	単独*1	8	20

単独*1は、LiPF₆のみを15.19g用いた。

【0095】〔シリンダー電池の作成〕図1に示すよう20*密度5mA/cm²、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧2.8Vの条件で充放電し、放電容量およびサイクル寿命を求めた。

【0097】それぞれの電池のサイクル性（充放電1回目に対する300回目容量の割合）を表2に示す。放電容量は、電池番号1と21を100としたときの相対値として示す。

【0098】

【表2】

【0096】上記の方法で作成した電池について、電流*

電池番号	負極シート	電解質番号	放電容量	サイクル性
1 比較電池	A	C-1	100	68
2 同上	A	C-2	100	69
3 本実施例電池	A	A-1	100	80
4 同上	A	A-2	100	82
5 同上	A	A-3	100	82
6 同上	A	A-4	99	86
7 同上	A	A-5	99	84
8 同上	A	A-6	99	82
9 同上	A	A-7	98	78
10 同上	A	A-8	100	74
11 同上	A	A-9	99	78
12 同上	A	A-10	98	73
13 同上	A	A-11	98	71
14 同上	A	A-12	98	75
15 同上	A	A-13	98	72
16 同上	A	A-14	99	82
17 比較電池	A	C-3	91	59
18 同上	A	C-4	96	69
19 同上	A	C-5	100	67
20 同上	A	C-6	100	67

21		22	
21	同上	B	C-1 100 69
22	本実施例電池	B	A-4 99 89
23	同上	B	A-14 99 86
24	比較電池	B	C-5 99 68

【0099】比較電池番号17は、電解質C-3の水分量が60ppmであり、遊離酸分が120ppmである。それに対し、本実施例では、水分量が8ppmであり、遊離酸分が20ppmである電解質を用いた電池を作成した。電解質の水分量及び遊離酸分が少ない方が放電容量及びサイクル性が大きく、良好な結果が得られた。電解質の水分量は50ppm以下が好ましく、遊離酸分は100ppm以下が好ましい。ただし、水分量を0.5ppm以下に制御することが困難であり、遊離酸分を2ppm以下に制御することはコスト的に困難である。従って、電解質は、水分量が0.5ppm以上50ppm以下、かつ遊離酸分が2ppm以上100ppm以下であることが好ましい。

【0100】比較電池番号1、2、19、20、21、24は、全て電解質に環状エーテルが0.01体積%以下しか入っていない。比較電池番号18は、電解質に環状エーテルが10体積%入っている。それに対し、本実施例による電池番号3～16、22、23は、電解質に環状エーテルが0.1～7.0体積%入っている。本実施例による電池は、サイクル性が大きく良好である。電解質は、0.1体積%以上7体積%以下の環状エーテルを含むことが好ましい。その場合、環状エーテルの他、環状炭酸エステルが5～30体積%、鎖状炭酸エステルが60～90体積%であることが好ましい。特に好ましくは、環状炭酸エステルが15～26体積%、鎖状炭酸エステルが71～85体積%、環状エーテルが0.3～5体積%の混合比率である。

* 【0101】本実施例の電池番号16は、電解質A-14に指示塩としてLiPF₆のみを用いた。それに対し、本実施例による電池番号6は、電解質A-4に支持塩としてLiBF₄とLiPF₆を併用した。LiBF₄とLiPF₆を併用した方が、サイクル性が大きくなり良好である。電解質は、支持塩としてLiBF₄とLiPF₆を含むことが好ましい。

【0102】

【発明の効果】本発明のように、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルと特定量の環状エーテルを用い、水分量と遊離酸分を規定した電解液を用いると放電容量とサイクル性の両立した非水二次電池を作ることができる。特にこの効果は、負極に所定の酸化物を用いると大きい。

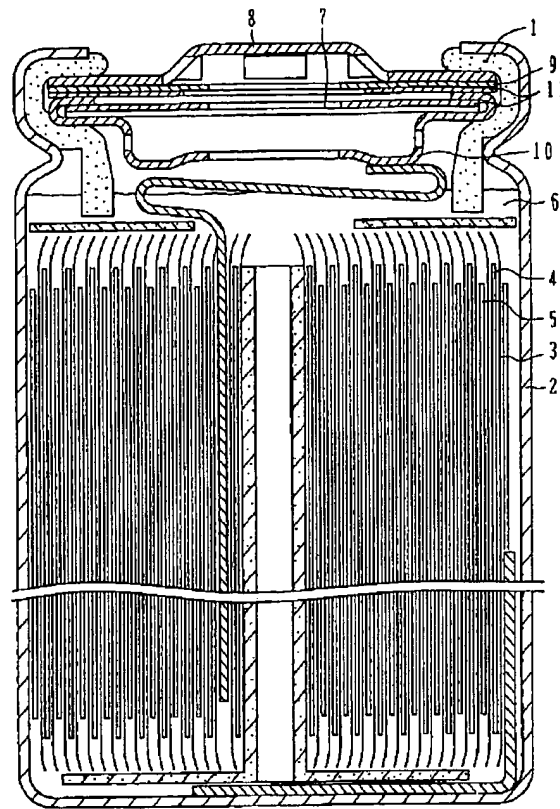
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例に使用したシリンダー型電池の断面図を示す。

【符号の説明】

- 1 ポリプロピレン製ガスケット
- 2 負極端子を兼ねる負極缶（電池缶）
- 3 セパレーター
- 4 負極シート
- 5 正極シート
- 6 非水電解液
- 7 防爆弁体
- 8 正極端子を兼ねる正極キャップ
- 10 内部フタ体
- 11 リング

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 石塚 弘
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 加藤 三紀彦
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内